

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-305280
(P2000-305280A)

(43)公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 F 7/32
C 0 8 F 2/44
2/48
C 0 8 G 73/10
C 0 8 K 5/00

識別記号

F I
G 0 3 F 7/32
C 0 8 F 2/44
2/48
C 0 8 G 73/10
C 0 8 K 5/00

テマコード^{*}(参考)
2 H 0 2 5
C 2 H 0 9 6
4 J 0 0 2
4 J 0 1 1
4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-110593

(22)出願日 平成11年4月19日 (1999.4.19)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 藤本 康二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(72)発明者 吉村 利夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性ポリイミド前駆体用現像液及びその回収方法

(57)【要約】

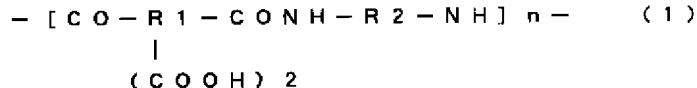
【課題】本発明は、現像工程で引火などの恐れがなく、
非防爆装置で安全に使用できる感光性ポリイミド用現像
液を提供することにあり、また、感光性ポリイミド前駆
体に使用できる現像液を提供することにある。

【解決手段】双極性非プロトン性極性溶剤60~80重
量%とエステル10~30重量%と水10~30重量%
とからなる感光性ポリイミド前駆体用現像液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体用現像液。

【請求項2】双極性非プロトン性極性溶剤とエステルと水からなる請求項1記載の感光性ポリイミド前駆体用現像液において、混合された状態で水が双極性非プロトン*



(一般式(1)中、R₁は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の酸残基を示し、R₂は芳香族ジアミン残基あるいは少なくとも2個以上の炭素原子を有する脂肪族ジアミン残基を示す。nは1または2である。)

【請求項4】フィルムに形成した場合のキュア後のフィルムの30°C～100°Cの平均線膨張係数が、10×10⁻⁶/°C～30×10⁻⁶/°Cである請求項3記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項5】一般式(1)において、R₁の10～100モル%がビフェニルテトラカルボン酸類の残基で、0～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R₂の60～95モル%がジアミノベンズアニリド残基で、5～40モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であることを特徴とする請求項4記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項6】一般式(1)においてR₁の10～85モル%がビフェニルテトラカルボン酸類の残基で15～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R₂の30～100モル%がフェニレンジアミン類残基で0～70モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であることを特徴とする請求項4記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項7】双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなる溶液を感光性ポリイミド前駆体の現像液として使用した後、現像液を構成する各溶剤を使用後の現像液から回収あるいは、現像液を構成する溶剤の混合物を使用後の現像液から回収することを特徴とする現像液からの溶剤の回収方法。

【請求項8】双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなる現像液を請求項7記載の回収された溶剤の一部あるいは全量を使用し、調整することを特徴とする感光性ポリイミド前駆体用現像液。

【請求項9】請求項8で得られた現像液を用いて感光性ポリイミド前駆体を現像することを特徴とする感光性ポリイミド前駆体の現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

*性極性溶剤およびエステルよりも揮発する溶剤であることを特徴とする請求項1記載の感光性ポリイミド前駆体用現像液。

【請求項3】(A)下記一般式(1)で示されるポリイミド前駆体と(B)光重合開始剤と(C)不飽和結合を有するアミン化合物で構成される請求項1記載の感光性ポリイミド前駆体。



※【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料として有用な感光性ポリイミド前駆体の現像液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、感光性ポリイミド前駆体の現像液としては、N-メチルピロリドンなどの双極性非プロトン性溶剤に貧溶媒としてメタノールなどの低級アルコールを加えたもの(例えば、特開昭58-223149号公報、)あるいは、N-メチルピロリドンなどの双極性非プロトン性溶剤に貧溶媒としてキシレンのような芳香族炭化水素を加えたもの(例えば、特開平4-133062号公報)が使用されていた。しかし、これらの現像液には、引火点が存在し、現像装置内及びその周辺で火花が発生した場合、引火する恐れがあることから現像装置を防爆仕様にし、さらには装置全体を防爆室に設置することが必要であった。また、キシレンは、皮膚炎、眼、鼻、のどの刺激やキシレン中に不純物として混在するベンゼンによって、骨髄障害などを起こすことなどの有毒性がいわれており、安全上使用しにくいものであった。

【0003】また、感光性ポリイミド前駆体をキュアしてポリイミドフィルムにしたときの30°C～100°Cの平均線膨張係数が10×10⁻⁶～30×10⁻⁶/°Cである低線膨張感光性ポリイミド前駆体の場合、N-メチルピロリドンなどの双極性非プロトン性溶剤に貧溶媒としてメタノールなどの低級アルコールを加えた現像液は、前駆体被膜の現像において、溶解性が高いために、露光部と未露光部の溶解性の差がつきにくく、安定した現像性を得ることが難しかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたもので、その目的は、現像工程で引火などの恐れがなく、非防爆装置で安全に使用できる感光性ポリイミド用現像液を提供することにある。また、低線膨張感光性ポリイミド前駆体において、前駆体被膜の溶解性をコントロールし、露光部と未露光部の溶解性の差をつきやすくする現像液を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、双

極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体用現像液である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の現像液に使用される双極性非プロトン性極性溶剤としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどが挙げられるが、これに限定されない。双極性非プロトン性極性溶剤の配合量は、現像液総重量に対して60～80重量%である。60重量%未満の場合は、現像速度が遅くなり、また、80重量%をこえる場合は、現像時に感光性ポリイミド前駆体の被膜が膜あれを起こすなどの問題を生じるので、注意を要する。

【0007】本発明において使用されるエステルとしては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられるがこれらに限定されない。これらのエステルは、単独もしくは、2種類以上混合して用いてもよい。該エステルの配合量は、現像液総重量に対して10～30重量%である。この範囲から外れた場合、現像液が相溶しなくなったり、現像時に感光性ポリイミド前駆体の被膜にクラックが入りやすくなるなどのおそれがあるために注意を要する。また、量が多すぎる場合、調整した現像液の前駆体被膜の溶解性が低下し、量が少なすぎると逆に溶解性が高すぎて現像性を制御するのが難しくなる。

【0008】本発明にかかる現像液は、上述のように特定量の双極性非プロトン性溶剤と特定量のエステルからなる現像液成分中に溶解性を制御するため及び現像液の*



【0013】(一般式(1)中、R1は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の酸残基を示し、R2は芳香族ジアミン残基あるいは少なくとも2個以上の炭素原子を有する脂肪族ジアミン残基を示す。nは1または2である。)

上記一般式(1)のR1の具体例としては、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピロメリット酸などの残基が挙げられるが、これらに限定されない。また、R1が上記有機基のうちの1種から構成されていても良いし、2種以上から構成されていても良い。

【0014】上記一般式(1)のR2の具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルス

*引火点をなくすために、現像液総重量に対して10～30重量%の水を添加することが重要である。さらに好ましくは10～20重量%である。水の配合量が、現像液総重量に対して10重量%より少い場合は、クラックを抑制する能力が減少し、現像液が引火点を持つようになる。また、30重量%より多い場合には、現像液成分が均一に溶解しなくなったり、溶解性を制御することが困難になったりする。

【0009】なお、本発明の現像液に添加される水としては、感光性ポリイミド前駆体が使用される半導体分野の要求から、イオン交換水や蒸留水のような純水であることが好ましい。

【0010】双極性非プロトン性極性溶剤とエステルと水からなる上記感光性ポリイミド前駆体用現像液は、混合された状態で水が双極性非プロトン性極性溶剤およびエステルよりも揮発する溶剤であることが引火点をなくすために好ましい。双極性非プロトン性極性溶剤あるいはエステルが、水よりも先に揮発する場合、あるいは水と一緒に揮発するときに蒸気中の水の比率が小さくなる場合には、その蒸気に火気を近づけたとき引火があるので好ましくない。

【0011】本発明における感光性ポリイミド前駆体は下記一般式(1)で示されるポリイミド前駆体と光重合開始剤と不飽和結合を有するアミン化合物で構成されたものをあげることができ、キュア後のフィルムの30℃～100℃の平均線膨張係数が10×10⁻⁶/℃～30×10⁻⁶/℃であることが好ましい。耐熱性のすぐれたポリイミド系ポリマーを得るためにには、R1は芳香族環または芳香族複素環を含有することが好ましい。

【0012】

【化2】

(1)

※ルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジメチルベンジン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)エーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)メタン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン、ジアミノベンズアニリドなどに示される化合物の残基などが挙げられるが、これらに限定されない。また、R2が上記有機基のうちの1種から構成されていても良いし、2種以上から構成されていても良い。

【0015】さらに、上記一般式(1)の、R1の10～100モル%がビフェニルテトラカルボン酸類の残基で0～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R2の60～95モル%がジアミノベンズアニリド残基で、5～40モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であること、あるいは、上記一般式(1)のR1の10～85モル%がジフェニルテトラカ

ルボン酸類の残基で15~90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R2の30~100モル%がフェニレンジアミン類残基で0~70モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

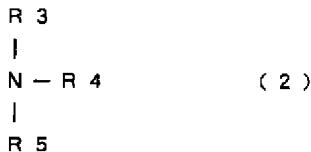
【0016】さらに、ポリイミド系ポリマーの接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でR2として、シロキサン結合を有する脂肪族基を共重合する事も可能である。好ましい具体例としては、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン等が挙げられるが、これに限定されない。

【0017】本発明における重合体は、一般式(1)で表される構造単位のみからなる物であっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であってもよい。その際、一般式(1)で表される構造単位を80%以上含有していることが好ましい。共重合またはブレンドに用いられる構造単位の種類、量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマーの耐熱性を著しく損なわない範囲で選択するのが好ましい。

【0018】本発明に用いられる不飽和結合を有するアミン化合物は一般式(2)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0019】

【化3】



【0020】一般式(2)のうち、R3、R4、R5は炭素数1~30の有機基であり、うち、少なくとも1つはエチレン性不飽和二重結合を含む。

【0021】上記一般式(2)中、R3、R4、R5は脂肪族有機基であることが好ましい。また、感光性能の向上のために、R3、R4、R5のうち少なくとも1つはエチレン性不飽和二重結合を含んでいることが必須である。好ましい具体例としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミドなどが挙げられるがこれらに限定されない。

【0022】本発明に用いられる、光重合開始剤としては、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルグリシン、ミヒラーケトンなどの芳香族アミン、3-フェニル-1-イソオキサゾロンに代表される環状オキシム

化合物、1-フェニルプロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシムに代表される鎖状オキシムエステル化合物、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ジベンジルケトン、フルオレン等のベンゾフェノン誘導体、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0023】本発明に適した増感剤としては、アジドアントラキノン、アジドベンザルアセトフェノン等の芳香族モノアジド、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)等のクマリン化合物、ベンズアントロン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン等一般に光硬化性樹脂に使用されるもの、その他電子写真の電荷移動剤として使用されるものであれば好ましく使用される。

【0024】光開始剤や増感剤は重合体に対して0.01~30重量%、さらに好ましくは0.1~20重量%添加するのが好ましい。この範囲をはずれると感光性が低下したり、ポリマーの機械特性が低下したりするので注意を要する。これらの光開始剤や増感剤は、単独で、あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0025】感光性ポリイミド前駆体ワニスを塗布するための基板としては、例えば、銅、アルミ、ステンレス等の金属板や金属箔、ガラス、シリコンウエハ、アルミナ、セラミック、等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0026】塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング、リバースコーターによる塗布等の手段が可能である。塗布膜厚は塗布手段、組成物の固形分濃度、粘度を変えることにより調節する事が出来るが、通常0.1~150μmの範囲になるように塗布される。

【0027】次に感光性ポリイミド前駆体を塗布した基板を乾燥して、感光性ポリイミド前駆体被膜を得る。乾燥は、オーブン、ホットプレート、赤外線等を利用し、50~180℃の範囲で行うのが好ましく、60~150℃の範囲で行うのがより好ましい。乾燥時間は1分~数時間行うのが好ましい。

【0028】次に所望のパターンを有するマスクを用い、露光を行う。露光量としては50~2000mJ/cm²の範囲が好ましい。この際に使用される活性光線としては、たとえば、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中では紫外線が好ましく、その光源としては、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが挙げられる。これらの光源の中で超高圧水銀灯が好適である。現像時のパターンの解像度が向上したり、現像条件の許容幅が増大する場合には、現像前にペーク処理をする工程を取り入れることもできる。この温度としては50~180℃

の範囲が好ましく、特に60～150°Cの範囲がより好ましい。時間は10秒～数時間が好ましい。この範囲を外れると、反応が進行しなかったり、全ての領域が溶解しなくなるなどの恐れがあるので注意を要する。

【0029】ついで未露光部を現像液で溶解除去することにより、レリーフ・パターンを得る。現像は上記の現像液を塗膜面にそのまま、あるいは、霧状にして放射する、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬品へ超音波をかける等の方法によって行う事ができる。

【0030】繰り返し現像を行い、現像できなくなった双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなる現像液は、蒸留により、現像液を構成する各溶剤別に、あるいは、現像液を構成する溶剤の混合物として回収することができる。さらに、この回収した溶剤の一部あるいは全量を使用して、足りない量は新品の溶剤で補い、双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなる現像液を調整し、感光性ポリイミド前駆体用現像液として使用できる。

【0031】現像についてリノス液により、現像によって形成したレリーフ・パターンを洗浄する事が好ましい。リノス液としては有機溶媒でリノスをする場合、現像液との混合性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、ビリビン酸エチル、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、炭酸プロピレン、2-ヘプタノン、酢酸エチル等が好ましく用いられる。水が環境、安全性の面から好ましい。

【0032】上記の処理によって得られたレリーフ・パターンの重合体は耐熱性を有するポリイミド系ポリマーの前駆体であり、加熱処理によりイミド環やその他の環状構造を有する耐熱性ポリマーとなる。熱処理温度としては、250°Cから450°Cで行うのが好ましい。250°C以下では、耐薬品性等の性能が不十分で、ポリイミド上部への薄膜形成に支障があり、450°C以上の温度では、ポリイミドの熱劣化が観測され不適当である。熱処理は通常、不活性ガス雰囲気あるいは真空中で段階的にあるいは連続的に昇温しながら行われる。

【0033】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】なお、本発明における線膨張係数の測定は、厚さ10μm、幅1.5mm、長さ15mmのポリイミドフィルムを、セイコー電子製TMA/SS-6000を用い30～100°Cの範囲で昇温速度5°C/分で測定した。

【0035】合成例1

温度計および乾燥空気導入口と攪拌装置を付した2000mlの4つ口フラスコに、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物105.92g(0.36モル)およびN-メチル-2-ピロリドン760gを投入し、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル68.48g(0.342モル)、p-フェニレンジアミン86.30g(0.798モル)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン14.91g(0.06モル)、およびN-メチル-2-ピロリドン

10 150gを加え、乾燥空気流入下、60°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却した。その後、ピロメリット酸二無水物183.22g(0.84モル)、およびN-メチル-2-ピロリドン203gを加え、乾燥空気気流下、60°Cで3時間攪拌した。

【0036】次に、光遮断下の室温で、ミヒラーケトン4.55g、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム4.55g、N, N-ジメチルアミノエチルメタクレート200gを混合攪拌後、フィルターでろ過して感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。

20 作製した感光性ポリイミド前駆体溶液をワニスAとした。また、このワニスから作製したポリイミドフィルムの30°C～100°Cの範囲での平均線膨張係数は1.4×10⁻⁶/°Cであった。

【0037】合成例2

温度計および乾燥空気導入口と攪拌装置を付した100mlの4つ口フラスコに、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル1.40g(0.007モル)、4, 4' -ジアミノベンズアニリド2.72g(0.012モル)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン0.25g(0.001モル)、N, N'-ジメチルアセトアミド56.45gを窒素気流化、室温で攪拌する。溶解したのを確認した後、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物3.53g(0.012モル)、ピロメリット酸二無水物1.74g(0.008モル)を添加した後、約5時間攪拌し、その後65°Cで1時間加熱した。

【0038】次に、光遮断下の室温で、ミヒラーケトン0.09g、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム0.09g、N, N-ジメチルアミノエチルメタクレート1.8gを混合攪拌後、フィルターでろ過して感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。

40 作製した感光性ポリイミド前駆体溶液をワニスBとした。また、このポリイミド膜の30°C～100°Cの範囲での平均線膨張係数は2.3×10⁻⁶/°Cであった。

【0039】合成例3

3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物105.92g(0.36モル)のかわりに35.31g(0.12モル)、ピロメリット酸二無水物183.22g(0.84モル)のかわりにピロメリット酸二無水物209.40g(0.96モル)と3, 3',

4, 4' -ベンズフェノンテトラカルボン酸二無水物38.67g (0.12モル)、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル68.48g (0.342モル)、p-フェニレンジアミン86.30g (0.798モル)のかわりに4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル44.21g (0.12モル)、p-フェニレンジアミン110.30g (1.02モル)を使用する以外は実施例1と同様の方法により感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。作製した感光性ポリイミド前駆体溶液をワニスCとした。

【0040】また、このポリイミドフィルムの30°C~100°Cの範囲での平均線膨張係数は $18 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であった。

【0041】合成例4

3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル68.48g (0.342モル)のかわりに4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル68.48g (0.342モル)を使用する以外は実施例1と同様の方法により感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。作製した感光性ポリイミド前駆体溶液をワニスDとした。また、このポリイミドフィルムの30°C~100°Cの範囲での平均線膨張係数は $14 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であった。

【0042】実施例1

ワニスAを10cm×10cm角の25μmSUS箔上で2100回転で30秒間スピンドルコートし、ヤマト科学製クリーンオーブンDT42を用いて90°Cで100分間乾燥した。この塗膜の厚みは20μmであった。キャノン(株)製コンタクトアライナーPLA501Fを用いてテストパターンをマスクとして365nmの波長をカットした波長で800mJ/cm²の露光を行った。

【0043】この試料をN-メチルピロリドン65重量%とビルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液を用い、28°Cで10分間超音波浸漬現像を実施した。次いでイソプロピルアルコールで1分リーンした後乾燥した。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点をJIS-K-2265

6に準拠したベンスキーマルテンス密閉式試験器で測定したところ、引火点は観測されなかった。また、現像時間を8分、11分に変えて、20μmのパターンは完全に解像していた。

【0044】実施例2

ワニスAの代わりにワニスBを、N-メチルピロリドン65重量%とビルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液をN-メチルピロリドン60重量%と乳酸エチル10重量%と水30重量%とからなる現像液にかえる以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパ

ターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点は実施例1と同様に測定したところ、引火点は観測されなかった。

【0045】実施例3

ワニスAの代わりにワニスCを、N-メチルピロリドン65重量%とビルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液をN, N-ジメチルアセトアミド60重量%と炭酸エチレン30重量%と水10重量%とからなる現像液にかえる以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点を実施例1と同様に測定したところ、引火点は観測されなかった。

【0046】実施例4

ワニスAの代わりにワニスDを、N-メチルピロリドン65重量%とビルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液をN-メチルピロリドン70重量%と炭酸プロピレン15重量%と水15重量%とからなる現像液にかえる以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点を実施例1と同様に測定したところ、引火点は観測されなかった。

【0047】実施例5

N-メチルピロリドン65重量%とビルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液をN-メチルピロリドン80重量%と炭酸プロピレン10重量%と水10重量%とからなる現像液にかえる以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点を実施例1と同様に測定したところ、引火点は観測されなかった。

【0048】実施例6

実施例4において使用済みのN-メチルピロリドン65重量%と炭酸プロピレン15重量%と水15重量%とからなる現像液を回収し、蒸留を行い、主成分がN-メチルピロリドンであるものと、主成分が炭酸プロピレンであるものとを分離した。このとき水を主成分とする留分については、廃棄した。回収したN-メチルピロリドンを主成分とするものと炭酸プロピレンを主成分とするものと新品のイオン交換水を混合し、新たにN-メチルピロリドン65重量%と炭酸プロピレン15重量%と水1

11

5重量%とからなる現像液を調整した。この調整した現像液を使用する以外は実施例4と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点を実施例1と同様に測定したところ、引火点は観測されなかった。

【0049】比較例1

N-メチルピロリドン65重量%とピルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液をN-メチルピロリドン82重量%とプロピレンジコールモノメチルエーテル11重量%と水7重量%とからなる現像液にかえる以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していたが、この現像液の引火点をJIS K 2265-4に準拠したタグ密閉式試験器で測定したところ、引火点は75°Cであった。

【0050】比較例2

N-メチルピロリドン65重量%とピルビン酸エチル20重量%と水15重量%とからなる現像液をN-メチルピロリドン65重量%とメタノール30重量%と水5重量%とからなる現像液にかえ、現像時間を5分にする以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していたが、この現像液の引火点を比較例1と同様に測定したところ、引火点は25°Cであった。

10 【0051】また、現像時間を4.5分にすると20μm周辺部に未露光部が残り、5.5分にすると、20μmのパターンが消失し、現像マージンは非常に小さいものであった。

【0052】

【発明の効果】本発明では、引火点のない感光性ポリイミド用現像液が得られるとともに、感光性ポリイミド前駆体において、前駆体被膜の溶解性をコントロールし、露光部と未露光部の溶解性の差をつきやすくすることができる。

20

【手続補正書】

【提出日】平成12年4月24日(2000.4.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

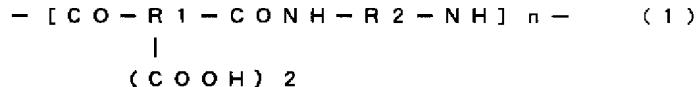
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体用現像液。



(一般式(1)中、R1は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の酸残基を示し、R2は芳香族ジアミン残基かあるいは少なくとも2個以上の炭素原子を有する脂肪族ジアミン残基を示す。nは1または2である。)

【請求項4】フィルムに形成した場合のキュア後のフィルムの30°C～100°Cの平均線膨張係数が、10×10-6/°C～30×10-6/°Cである請求項3記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項5】一般式(1)において、R1の10～100モル%がビフェニルテトラカルボン酸類の残基で、0～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R2の60～95モル%がジアミノベンズアニリド類の残基

【請求項2】双極性非プロトン性極性溶剤とエステルと水からなる請求項1記載の感光性ポリイミド前駆体用現像液において、混合された状態で水が双極性非プロトン性極性溶剤およびエステルよりも揮発する溶剤であることを特徴とする請求項1記載の感光性ポリイミド前駆体用現像液。

【請求項3】(A)下記一般式(1)で示されるポリイミド前駆体と(B)光重合開始剤と(C)不飽和結合を有するアミン化合物で構成される請求項1記載の感光性ポリイミド前駆体。

【化1】

で、5～40モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であることを特徴とする請求項4記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項6】一般式(1)においてR1の10～85モル%がビフェニルテトラカルボン酸類の残基で15～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R2の30～100モル%がフェニレンジアミン類残基で0～70モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であることを特徴とする請求項4記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項7】一般式(1)においてR1の65～100モル%がピロメリット酸類の残基で、R2の70～100

0モル%が2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) -4, 4' -ベンジジン残基であることを特徴とする請求項4記載の感光性ポリイミド前駆体。

【請求項8】双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなる溶液を感光性ポリイミド前駆体の現像液として使用した後、現像液を構成する各溶剤を使用後の現像液から回収あるいは、現像液を構成する溶剤の混合物を使用後の現像液から回収することを特徴とする現像液からの溶剤の回収方法。

【請求項9】双極性非プロトン性極性溶剤60～80重量%とエステル10～30重量%と水10～30重量%とからなる現像液を請求項8記載の回収された溶剤の一部あるいは全量を使用し、調整することを特徴とする感光性ポリイミド前駆体用現像液。

【請求項10】請求項9で得られた現像液を用いて感光性ポリイミド前駆体を現像することを特徴とする感光性ポリイミド前駆体の現像方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(一般式(1)中、R1は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の酸残基を示し、R2は芳香族ジアミン残基あるいは少なくとも2個以上の炭素原子を有する脂肪族ジアミン残基を示す。nは1または2である。)

上記一般式(1)のR1の具体例としては、3, 3', 4, 4' -ジフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、2, 2' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの残基が挙げられるが、これらに限定されない。また、R1が上記有機基のうちの1種から構成されていても良いし、2種以上から構成されていても良い。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】上記一般式(1)のR2の具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジメチルベンジジン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)エーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)メタン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン、

ジアミノベンズアニリド、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) -4, 4' -ベンジジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどに示される化合物の残基などが挙げられるが、これらに限定されない。また、R2が上記有機基のうちの1種から構成されていても良いし、2種以上から構成されていても良い。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】さらに、上記一般式(1)のR1の10～100モル%がビフェニルテトラカルボン酸類の残基で0～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R2の60～95モル%がジアミノベンズアニリド類の残基で、5～40モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であること、あるいは上記一般式

(1)のR1の10～85モル%がジフェニルテトラカルボン酸類の残基で15～90モル%がピロメリット酸類の残基であり、R2の30～100モル%がフェニレンジアミン類残基で0～70モル%が分子内にエーテル結合を含む芳香族ジアミン残基であること、あるいはR1の65～100モル%がピロメリット酸の残基で、R2の70～100モル%が2, 2' -ビス(トリフルオロメチル) -4, 4' -ベンジジン類の残基であることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング、リバースコーティング、スリットダイコーターによる塗布等の手段が可能である。塗布膜厚は塗布手段、組成物の固形分濃度、粘度を変えることにより調節する事が出来るが、通常0.1～150μmの範囲になるように塗布される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】現像についてリンス液により、現像によって形成したレリーフ・パターンを洗浄する事が好ましい。リンス液としては、現像液との混合性の良い水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、ピリビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエー

テルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、炭酸プロピレン、2-ヘプタノン、酢酸エチル等が好ましく用いられる。水が環境、安全性の面から好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】合成例4

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル68.48g (0.342モル)のかわりに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル68.48g (0.342モル)を使用する以外は実施例1と同様の方法により感光性ポリイミド前駆体溶液を得た。作製した感光性ポリイミド前駆体溶液をワニスDとした。また、このポリイミドフィルムの30°C~100°Cの範囲での平均線膨張係数は14×10-6/°Cであった。

合成例5

温度計および乾燥空気導入口と攪拌装置を付した300mlの4つ口フラスコに、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ベンジジン32.0g (0.10モル)、N-メチル-2-ピロリドン160gを仕込み、窒素気流化、60°Cで攪拌する。溶解したのを確認した後、60°Cでピロメリット酸二無水物18.54g (0.085モル)、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物6.66g (0.015モル)、N-メチル-2-ピロリドン30gを添加し、60°Cで3時間攪拌した。次に、光遮断下の室温で、ミヒラーケトン0.6g、1-フェニループロパンジオン-2-(o-ベンジイル)オキシム0.6g、N, N-ジメチルアミノエチルメタクレート18.5gを混合攪拌後、フィルターでろ過して感光性ポリイミド前駆体組成物溶液を得た。作製した感光性ポ

リイミド前駆体溶液をワニスEとした。また、このワニスから作製したポリイミドフィルムの30°C~100°Cの範囲での平均線膨張係数は12×10-6/°Cであった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】実施例6

実施例4において使用済みのN-メチルピロリドン65重量%と炭酸プロピレン15重量%と水15重量%とからなる現像液を回収し、蒸留を行い、主成分がN-メチルピロリドンであるものと、主成分が炭酸プロピレンであるものを分留した。このとき水を主成分とする留分については、廃棄した。回収したN-メチルピロリドンを主成分とするものと炭酸プロピレンを主成分とするものと新品のイオン交換水を混合し、新たにN-メチルピロリドン65重量%と炭酸プロピレン15重量%と水15重量%とからなる現像液を調整した。この調整した現像液を使用する以外は実施例4と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。また、この現像液の引火点を実施例1と同様に測定したところ、引火点は観測されなかった。

実施例7

ワニスAの代わりにワニスEをにかえる以外は実施例1と同様にパターン加工を行った。現像の結果を光学顕微鏡で観察すると20μmのパターンが完全に解像し、面内一様に解像していた。これを140°C×30分+350°C×1時間窒素中で熱処理した。熱処理後の膜厚は10μmであった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号
C 08 K 5/17	
C 08 L 79/08	
G 03 F 7/027	501
	7/028
	7/037
H 01 L 21/027	501

F I	テマコード(参考)
C 08 K 5/17	5 F 046
C 08 L 79/08	A
G 03 F 7/027	501
	7/028
	7/037
H 01 L 21/30	502R
	569E

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB15 AB16 AB17 AC01
AD01 BC13 BC34 BC35 BC87
CA01 CA20 CA26 CA27 CB25
FA03 FA15 FA29
2H096 AA00 AA25 AA26 AA27 BA05
BA20 EA02 GA04 HA01 LA17
LA25
4J002 CM04 EA067 EE037 EH147
EN026 EN097 EN107 EN117
EP016 ES017 EU217 EV307
FD157 FD200 GQ00
4J011 AA05 AA09 AA10 AC04 HA02
HA04 HA08 PA97 PB40 QA03
QA06 SA22 SA25 SA26 SA28
SA29 SA61 SA62 SA63 SA64
SA82 UA01 UA03 UA04 WA01
4J043 PA02 PA19 PC065 QB31
RA34 SA06 SA43 SB01 TA14
TB01 UA121 UA122 UA131
UA132 UA141 UA151 UB011
UB121 UB122 UB131 UB141
UB152 UB221 UB301 VA011
VA041 VA051 VA081 VA091
YA06 ZA22 ZA23 ZA60 ZB50
5F046 BA01 CA07 DA02 LA12 LA14
LA18